



TITLE:

# Effective Spin Hamiltoman for Nonorthogonal Orbitals( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Yonezawa, Fumiko

---

CITATION:

Yonezawa, Fumiko. Effective Spin Hamiltoman for Nonorthogonal Orbitals. 京都大学, 1966, 理学博士

ISSUE DATE:

1966-06-21

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211940>

RIGHT:

【 18 】

氏 名	米 澤 富 美 子 よね ざわ ふ み こ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 107 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 6 月 21 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	<b>Effective Spin Hamiltonian for Nonorthogonal Orbitals</b> (非直交軌道に対する有効スピンハミルトニアン)
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 原 武 生 教 授 富 田 和 久 教 授 長 谷 田 泰 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

分子や固体内の電子を量子力学的に取扱うのに、二つの対抗する立場がある。その一つは電子が分子または固体を構成している原子のまわりに局在している状態から出発する局在電子模型で、電子軌道法またはハイトラ・ロンドン近似と呼ばれる。他の一つは電子が分子全体または固体全体を遍歴する状態から出発する集団電子模型で、分子軌道法またはバンド理論と呼ばれる。両極端にあるこれら二つの立場は真実の状態を記述するためのモデルであって、いずれも問題の一側面をとらえているが、それだけでは完全でなく、一つのモデルを基礎とする近似の上に立って、順次補正を加えて理論を進めてゆくことが必要である。しかし各々のモデルに固有の種々の困難があり、その中には致命的とさえみえるものがあって、その困難を克服しておくことは正しい理論への足がかりをつかむためにも是非必要なことである。

著者はその主論文で、上述の困難の一つである「ハイトラ・ロンドン近似における非直交性の困難」が実際にはおこらないことを証明している。この困難はハイトラ・ロンドン近似、すなわち局在電子模型のもつ困難の中最大のものであった。主論文で扱われている例題は、 $N$ 個の原子にそれぞれ一個の電子が付随していて、電子系の波動関数  $\Psi$  が、孤立原子の基礎状態にある電子の軌道関数をかけ合わせたもので近似される場合である。このような簡単な場合でも、ことなる原子軌道が直交していなくて、重なり積分が消えない時には、パウリの原理に従って全系の波動関数を電子の置換に対して反対称化すると、規格化の積分  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  にも、任意の物理量  $A$  の平均値を与える積分  $\langle \Psi | A | \Psi \rangle$  にも、多数の重なり積分の積の和が現われ、しかも、その項数は電子の総数  $N$  とともに指数関数的に増大する。従って求める規格化された平均値

$$a = \frac{\langle \Psi | A | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

は、 $N \rightarrow \infty$  と共に分母、分子ともに  $N$  について指数関数的に発散するように見えるが、正しい答では  $N$  に比例する量だけが残るはずである。この発散の困難は見かけ上のものにすぎず、実際には存在しないことを示したのが主論文の骨子で、分母、分子は別々には発散する量であるが本当は分母、分子から共通の

項が出てきて打消し合い、結果として意味のある項だけが残ることが証明されるのである。

その証明に著者は多体問題に使われるグラフ展開の方法を取入れている。積分  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  や、 $\langle \Psi | A | \Psi \rangle$  に現われる多数の項を洩れなく計算するために、各項と一対一に対応するグラフを定義し、グラフを画く簡単な規則を見出すのである。この規則によって全く機械的に任意の次数のグラフを画くことができ、それから一対一に積分への寄与が計算される。次にこのようにグラフで表示された多数の項の構造を注意深く分析し、次数が増すにつれてグラフの種類と構造が加速度的に複雑多様化するにも拘わらず、単純な法則に従って次々と生成されてゆくことを、数字的帰納法によって、任意の次数について証明し、このグラフの構成法から分母が

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \exp[L]$$

の形の“あらゆるつながったグラフ”の和  $L$  の指数関数の形にまとめられること、また分子も、

$$\langle \Psi | A | \Psi \rangle = L_A \exp[L]$$

の形に因数分解され、 $L_A$  は“物理量  $A$  に関与するあらゆるつながったグラフ”の和で表わされることを証明している。この結果  $\exp[L]$  の項は分母、分子で厳密に打消し合い、その比は  $L_A$  になって意味のある答が得られる。

著者は更に電子のスピン自由度を考慮しても、同じ論法で非直交性の困難はおこらないことを証明できると指摘している。また主論文の証明法は、単に非直交性の困難が実際に存在しない厳密な証明を与えるだけでなく、残った比  $L_A$  を計算する簡単な具体的方法を提供している。

参考論文 6 編の中一編（参考論文 3）は主論文の有限個数の電子系への応用である。他の 5 編はすべて乱れた格子の電子状態についての理論であって種々の方法を比較してそれらの近似度を明確にするとともに、従来なおざりにされていた不純物の乱雑分布についての平均のとり方の、厳密な方法を提示し、問題を系統的に再検討することを提案している。

## 論文審査の結果の要旨

申請者が主論文で取り組んだ問題は、強磁性反強磁性の本質論で基本的な重要さをもつので、問題の提起は古く 30 年も昔 Slater や Van Vleck 等の権威者によってなされたものである。問題は  $N$  電子系のスピン配置によるエネルギー

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$$

がどのような条件の下で

$$H = -2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j$$

の形の有効スピンハミルトニアン固有値として与えられるかという形にまとめられる。基底に選んだ原子軌道が直交していると、 $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$  になって簡単なかわり、 $J_{ij}$  は常に正值という明らかに不合理な答を与え、 $J_{ij}$  に負値も許せるよう、原子軌道の直交性の条件をなくすと、重なり積分のために  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  も  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  も  $N \rightarrow \infty$  と共に指数函数的に発散して困るであろうという点が、古くから解決を求められていた宿題であった。以来多くの人々がこの宿題の解答を試みたのであるが、数学的困難のために、最近になるまで未解決のまま残されていたのである。

申請者はこの難問題を解くために、多体問題で用いられるグラフ展開法を導入し、非直交軌道を基底にとったときの波動関数の規格化積分  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  およびエネルギーの期待値  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  をつなげたグラフで展開する方式を与え、次いでグラフの解析から見事な帰納法によって一般に

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \exp(L/2) \cdot \exp(L/2)$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \exp(L/2) L_H \exp(L/2)$$

の形に因数分解でき、 $L_H$  が正に有効スピンハミルトニアンを与えることを証明している。最近同じ問題に対する解答が申請者と独立に異なった方法で与えられているが、それら他の証明法と比べると申請者の理論が最も簡潔で見通しがよく完全である。又申請者の方法は単に見かけ上の発散を消しただけでなく、有効スピンハミルトニアンを具体的に構成する簡単な方法を提供するもので、電子数は大きい、有限の場合にも、電子計算機と併用すれば分子の電子構造の計算に有力な手段となりうるものである。更に有効スピンハミルトニアンに現われる有効交換積分  $J_{ij}$  を非直交軌道で表わす方法が与えられていることになり、実際問題にも大きな利用価値があると思われる。

参考論文に見られる申請者の多体問題の諸方法に対する熟達の深さは、主論文に見せた申請者の技法の依ってきたる所をうかがわせるものである。

要するに申請者米澤富美子は、磁性の本質論において長い間宿題になっていた問題に近代的な方法論を持ち込むことによって一つの解答を与えたもので、この分野において重要な貢献をし、今後の発展にも大きい示唆を与えたのであって、多体問題全般について豊富な知識と研究能力とをもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。